

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



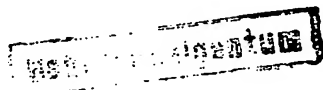
PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 C 69-7

A 61 K 7-0

DT 25 35 778 A1



11

# Offenlegungsschrift 25 35 778

21

Aktenzeichen:

P 25 35 778.2

22

Anmeldetag:

11. 8. 75

43

Offenlegungstag:

26. 2. 76

30

Unionspriorität:

42 63 31

12. 8. 74 Luxemburg 70719

54

Bezeichnung:

Disubstituierte Glycerinderivate und deren kosmetische Anwendung

71

Anmelder:

L'Oreal, Paris

74

Vertreter:

Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr.phil. Dr.techn.;  
Bunte, W., Dr.-Ing.; Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

72

Erfinder: -

Vanlerberghe, Guy, Montjay-la-Tour; Sebag, Henri, Paris (Frankreich)

DT 25 35 778 A1

PATENTANWÄLTE  
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER  
DR.-ING. WOLFRAM BÜNTE  
DR. WERNER KINZEBACH

2535778

D-8000 MÜNCHEN 40, BAUERSTRASSE 22 • FERNRUF (089) 37 65 83 • TELEX 5215208 ISAR D  
POSTANSCHRIFT: D-8000 MÜNCHEN 43, POSTFACH 780

München, den 11. August 1975  
M/16 173

L ' O R E A L  
14, rue Royale,  
75008 Paris / FRANKREICH

---

Disubstituierte Glycerinderivate und deren kosmetische Anwendungen

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue disubstituierte Derivate des Glycerins sowie deren Verwendung in der Kosmetologie.

Es wurden bereits für verschiedene Anwendungen bestimmte Öle, die sich von Glycerin ableiten, vorgeschlagen, beispielsweise ungesättigte Glyceride. Jedoch weisen derartige Verbindungen den Nachteil des Ranzigwerdens auf, so daß sie in der Praxis in der Kosmetologie nicht brauchbar sind.

- 1 -

609809/1019

Es wurden ebenfalls Glyceride beschrieben, die durch Umesterungsverfahren erhalten werden. Jedoch sind deren Resultate schwierig zu reproduzieren, so daß die durch diese Arbeitsweisen erhaltenen Produkte keine konstanten Charakteristiken aufweisen.

Erfindungsgemäß wurde nunmehr gefunden, daß bestimmte 1,3-disubstituierte Derivate des Glycerins, deren Konstitution durch die nachfolgende allgemeine Formel I dargestellt werden kann, nicht die Nachteile der bislang bekannten Öle aufweisen und vorteilhaft, insbesondere als kosmetische Öle, verwendet werden können.

Die neuen erfindungsgemäßen disubstituierten Glycerinderivate sind Diäther, Diester oder Äther-Ester des Glycerins.

Diese neuen Verbindungen weisen die Eigenart auf, daß sie bei Umgebungstemperatur flüssig sind; dies trifft auch für diejenigen Verbindungen zu, die eine größere Kohlenstoffanzahl besitzen.

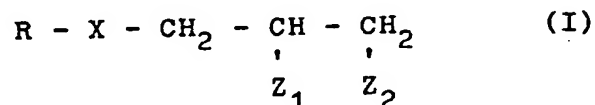
Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen tritt das Phänomen des Ranzigwerdens nicht auf.

Sie besitzen die bei einem kosmetischen Öl sehr gewünschte Eigenschaft, daß sie sich sehr leicht, insbesondere auf der Haut, verteilen lassen.

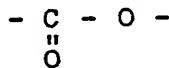
Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen darüberhinaus gute Löslichkeitseigenschaften, insbesondere gegenüber Parfüms, essentiellen Ölen oder Lösungsmitteln, wodurch ihr Einbringen in kosmetische Mittel erleichtert wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit neue disubstituierte

Derivate des Glycerins, sowie die Mischungen dieser neuen Derivate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie der nachfolgenden Formel I entsprechen:



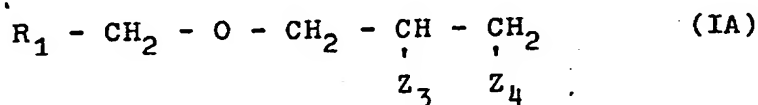
worin einer der Substituenten  $\text{Z}_1$  oder  $\text{Z}_2$  für eine Gruppe  $-\text{YR}'$  steht und der andere Substituent eine Hydroxygruppe bedeutet, R und R' gesättigte und verzweigte Kohlenwasserstoffreste darstellen, die sich von Alkoholen  $\text{R}-\text{OH}$  oder  $\text{R}'-\text{OH}$  oder von Säuren  $\text{R}-\text{COOH}$  oder  $\text{R}'-\text{COOH}$  ableiten, wobei diese Alkohole oder Säuren 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, X und Y, die gleich oder verschieden sind, entweder ein Sauerstoffatom oder eine Carbonyloxygruppe



die/  
darstellen, mit der Gruppe R oder R' durch die freie Bindung des Kohlenstoffatoms der Carbonyloxygruppe verbunden ist.

Vorzugsweise sind die Reste R und R' so beschaffen, daß die Summe der Kohlenstoffatome, die sie enthalten, zusammen größer oder gleich 15 ist.

Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann man insbesondere die Diäther der Formel IA



nennen, worin einer der Substituenten  $Z_3$  oder  $Z_4$  eine Gruppe  $-O-CH_2-R'_1$  darstellt und der andere eine Hydroxygruppe bedeutet, wobei  $R_1-CH_2-$  dieselbe Definition wie R, und  $R'_1-CH_2-$  dieselbe Definition wie  $R'$  besitzen.

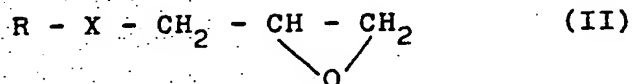
Erfindungsgemäß sind die Reste R und  $R'$  insbesondere die Kohlenwasserstoffreste der nachfolgenden Alkohole  $R-OH$  oder  $R'-OH$  oder der nachfolgenden Säuren  $R-CO_2H$  oder  $R'-CO_2H$ , ohne daß diese Aufstellung limitierend wäre:

Alkohole: 2-Äthylbutanol, 2-Äthylhexanol, 2-Hexyldecanol, 2-Octyldecanol, Octyloctanol, Isostearylalkohol, 2-Octyldodecanol;

Säuren: 2-Äthylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, 2-Äthylhexansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, Neotridecansäure, Isopalmitinsäure, Isostearinsäure.

Mit dem Begriff "Neotridecansäure" ist eine Mischung von Isomeren der Tridecansäure mit verzweigten Ketten gemeint.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I durch Reaktion eines Alkohols oder einer Mischung von Alkoholen  $R'-OH$ , oder einer Säure oder einer Mischung von Säuren  $R'-CO_2H$  mit den Äthern oder Estern des Glycidyls der Formel II



worin R und X dieselben Bedeutungen wie in der Formel I besitzen.

Diese Glycidyl-derivate der Formel II können wiederum im Falle von Äthern durch Behandeln der entsprechenden Chlorhydrine in Gegenwart von Natronlauge erhalten werden, und im Falle der Ester durch direkte Einwirkung des Epichlorhydrins auf das Natrium- oder Kaliumsalz der Säure  $R-CO_2H$ .

Zur Herstellung eines Diäthers der Formel I ( $X = Y =$  Sauerstoffatom) läßt man den Glycidyläther der Formel II ( $X =$  Sauerstoffatom) mit einem Alkohol oder einer Mischung von Alkoholen der Formel  $R'-OH$  in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie Bortrifluorid, oder eines alkalischen Katalysators, wie Natriummethylat, reagieren. Man verwendet im allgemeinen einen Überschuß von 2 bis 10 Mol Alkohol  $R'-OH$  pro Mol Glycidäther der Formel II.

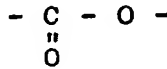
Die Öffnung des Glycidyl-derivats der Formel II erfolgt nicht eindeutig, insbesondere in dem Fall, in dem man das Bortrifluorid als Katalysator verwendet, so daß die Reaktion im allgemeinen zu einer Mischung von Isomeren führt. Das erste Isomere entspricht  $Z_1 = -OH$  und  $Z_2 = -Y-R'$ . Das zweite Isomere entspricht  $Z_1 = -YR'$  und  $Z_2 = -OH$ .

Der Erhalt von zwei Isomeren ist hinsichtlich der Eigenschaften der Glycerinderivate der Formel I nicht schädlich und man wird sie daher nicht trennen.

Die Reaktionen zur Bildung der Diäther der Formel I werden ohne Lösungsmittel bei Temperaturen durchgeführt, die von 60 bis ungefähr  $150^\circ C$  variieren, und in Gegenwart der zuvor genannten Katalysatoren in molaren Anteilen, die von 0,2 bis 5 %, bezogen auf die Derivate der Formel II, variieren.

Die Diester und die Äther-Ester des Glycerins der Formel I werden durch Einwirken der Säuren  $R'-CO_2H$  auf die Glycid-

ester oder -äther der Formel II erhalten, worin X entweder für ein Sauerstoffatom oder für eine Gruppe



steht.

Die Reaktionspartner werden in stöchiometrischen Mengen in Gegenwart eines basischen Katalysators, wie Natriummethylat oder Triäthylamin, verwendet. Die Arbeitsbedingungen sind dieselben wie zuvor.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der zuvor beschriebenen disubstituierten Glycerinderivate der Formel I oder deren Mischungen als kosmetische ölige Bindemittel zur Herstellung kosmetischer Mittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der disubstituierten Glycerinderivate, die gemäß einer der zuvor erwähnten Herstellungsverfahren erhalten wurden als kosmetische Öle, und insbesondere die Verwendung der Derivate der Formel I, die nachstehend in den Beispielen 1 bis 9 beschrieben sind.

Es ist wohlbekannt, daß die synthetischen oder natürlichen Öle zur Herstellung zahlreicher kosmetischer Formulierungen verwendet werden.

Wenn man die verschiedenen möglichen Formulierungen untersucht, stellt man fest, daß praktisch alle in mehr oder weniger grossen Anteilen ein Öl enthalten.

Die Derivate des Glycerins der Formel I sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, sie besitzen die Viskosität und die Schmier-

fähigkeit von Ölen und sie können durch Molekulardestillation gereinigt werden. Diese Derivate oder deren Mischungen sind als kosmetische Öle zur Herstellung zahlreicher Formulierungen brauchbar, von denen man insbesondere nennen kann, ohne daß diese Aufzählung limitierend ist: Milch, Cremes, Emulsionen zur Pflege oder zur Behandlung der Haut, die verschiedenen Schminkprodukte, wie Lippenrouge und Schminken, die Bademittel und die Produkte zum Schutz gegen Sonnenbestrahlung.

Die Erfindung betrifft auch kosmetische Mittel, die ein öliges Bindemittel enthalten, das aus mindestens einem disubstituierten Derivat des Glycerins der Formel I gebildet ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind insbesondere diejenigen, deren Bindemittel auf der Grundlage mindestens eines disubstituierten Derivats des Glycerins gebildet ist, das gemäß einem der zuvor beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten ist, und insbesondere diejenigen Mittel, deren Bindemittel auf der Grundlage der nachstehend in den Beispielen 1 bis 9 beschriebenen Derivate gebildet ist.

Die erfindungsgemäßen disubstituierten Glycerinderivate werden im allgemeinen in den kosmetischen Mitteln in einer Konzentration eingesetzt, die in großen Anteilen variieren kann und die vom Formulierungstyp abhängt.

Diese Konzentration liegt im allgemeinen zwischen 0,15 und 70 % und vorzugsweise zwischen 0,2 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Sie können entweder allein oder in Mischung mit anderen natürlichen oder synthetischen Ölen oder auch in Mischung mit Wachsen verwendet werden.



Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten außer den disubstituierten Glycerinderivaten der Formel I aktive Bestandteile oder auf übliche Weise in den zuvor erwähnten Formulierungen gebrauchte Excipienten, wie oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Parfüms, adstringierende Produkte, ultraviolett-absorbierende Produkte, Konservierungsmittel, Wasser, Alkohole, und dergleichen.

Diese Mittel werden nach üblichen Methoden hergestellt. Sie bilden insbesondere Lippenrouges, Deodorantien, Augenlid-schminken, Cremes (für das Gesicht, die Hände, den Körper, Antisonnencremes, Abschminkcremes, Teintgrundcremes), fluiden Teintgrund, Abschminkmilch, Antisonnenmilch oder Bade-öle, und dergleichen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### Ausführungsbeispiele

##### B e i s p i e l 1

Herstellung eines Produkts der Formel I, mit  $X = Y = \text{Sauerstoff}$ ,  $R' = 2\text{-Äthylhexylrest}$  und  $R = \text{Kohlenwasserstoffrest des Isostearylalkohols}$ .

Zu 78 g 2-Äthylhexanol (0,6 Mol) gibt man  $0,70 \text{ cm}^3$  des Komplexes  $\text{BF}_3$ -Essigsäure mit 33 %  $\text{BF}_3$  zu und erhitzt dann auf  $75^\circ\text{C}$ . Anschließend gibt man tropfenweise 102,6 g Glycidylisostearyläther (0,3 Mol) zu, während man die Temperatur auf  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  hält. Am Ende der Zugabe erhitzt man noch weitere 30 Minuten auf  $80^\circ\text{C}$ . Anschließend gibt man zur Reaktionsmasse unter Rühren  $175 \text{ cm}^3$  Wasser von  $95^\circ\text{C}$ , das 1,2 g einer 48 %igen Natriumhydroxydlösung enthält. Man nimmt die wäßrige Phase ab

und wäscht die organische Phase zweimal mit 175 cm<sup>3</sup> Wasser von 95°C.

Man trocknet das Produkt durch Erhitzen unter vermindertem Druck. Anschließend reinigt man das erhaltene Produkt durch Molekulardestillation bei 190°C unter 10<sup>-3</sup> mm Hg. Man erhält auf diese Weise eine farblose und geruchlose Flüssigkeit. Ihr endgültiger Schmelzpunkt liegt unterhalb -15°C. Refraktionsindex bei 30°C = 1,45082; Viskosität = 0,29 Poise.

### B e i s p i e l    2

Herstellung eines Produkts der Formel I mit X = Y = Sauerstoff, R = 2-Äthylhexylrest und R' = 2-Hexyldecylrest.

Zu 154 g (0,6 Mol) 2-Hexyldecanol, das zuvor unter Teilvakuum durch Erhitzen getrocknet wurde, gibt man 0,5 cm<sup>3</sup> des Komplexes BF<sub>3</sub>/Essigsäure mit 33 % BF<sub>3</sub>. Man erhitzt auf 70°C und gibt tropfenweise 56 g (0,3 Mol) Glycidyl-2-äthylhexyläther zu, während man die Temperatur bei 70 ± 5°C hält. Am Ende der Zugabe erhitzt man noch 30 Minuten auf 80°C.

Anschließend gibt man zur Reaktionsmischung unter Rühren 1,5 g einer 48 %igen Natriumhydroxydlösung, um den Katalysator zu neutralisieren und gibt dann unter Rühren 250 cm<sup>3</sup> Wasser von 95°C zu. Nach dem Dekantieren nimmt man die wäßrige Phase ab und wäscht die organische Phase zweimal mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser von 95°C.

Anschließend wird die Reaktionsmasse durch Erhitzen unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend destilliert man den überschüssigen Hexadecylalkohol unter 0,1 mm Hg ab.

Danach reinigt man das erhaltene Produkt durch Molekulardestilla-

tion bei  $130^{\circ}\text{C}$  unter  $10^{-3}$  mm Hg. Man erhält auf diese Weise ein farbloses und geruchloses Öl, dessen endgültige Verflüssigungstemperatur unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$  liegt.

Refraktionsindex bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 1,44878;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 0,31 Poise.

### B e i s p i e l     3

Herstellung eines Produkts der Formel I mit  $X = Y = -\text{CO}_2-$ ,  
 $R$  = Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure und  $R'$  =  
Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure.

Zu 19,5 g (0,061 Mol) Isostearinsäure gibt man 0,07 g  
Natriummethylat (0,0012 Mol) zu und erhitzt dann unter  
einer Stickstoffatmosphäre auf  $135^{\circ}\text{C}$ .

Anschließend gibt man tropfenweise 18,4 g (0,06 Mol) Glycidyl-  
neotridecanoat im Verlaufe von 15 Minuten zu. Nach 2 1/4-stün-  
digem Erhitzen auf  $135 \pm 5^{\circ}\text{C}$  beträgt der durch den Säure-  
index bestimmte Reaktionsgrad 98 %.

Man entfernt die Reaktionsteilnehmer, die nicht reagiert haben  
und reinigt dann das erhaltene Produkt durch Molekulardestilla-  
tion bei  $180^{\circ}\text{C}$  unter  $10^{-3}$  mm Hg. Man erhält auf diese Weise  
ein praktisch farbloses und geruchloses Öl. Seine endgültige  
Schmelztemperatur liegt unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Refraktionsindex bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 1,45797;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 1,5 Poise.

Beispiel 4

Herstellung eines Produkts der Formel I mit X = Sauerstoff, Y = CO<sub>2</sub>-, R = 2-Äthylhexylrest und R' = Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure.

Zu 103 g (0,32 Mol) Isostearinsäure gibt man 0,5 g (0,009 Mol) Natriummethylat und erhitzt dann unter einer Stickstoffatmosphäre auf 130°C. Anschließend gibt man tropfenweise 60,4 g Glycidyl-2-äthylhexyläther im Verlauf von 35 Minuten zu.

Nach 5 1/2-stündigem Erhitzen auf 130°C beträgt der durch den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad 96 %. Zur Reaktionsmasse gibt man unter Rühren 150 cm<sup>3</sup> Wasser von 80 bis 90°C und 2 g Natriummethylat in Methanollösung (5,9 mÄq/g), um die restliche Säure zu neutralisieren und anschließend 40 cm<sup>3</sup> Isopropanol, um das Dekantieren zu erleichtern. Man nimmt die wäßrige Phase ab und wäscht die organische Phase mit zweimal 150 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Reaktionsmasse wird durch Erhitzen unter vermindertem Druck getrocknet und das erhaltene Produkt wird durch Molekulardestillation (192°C unter 10<sup>-3</sup> mm Hg) gereinigt.

Man erhält auf diese Weise ein praktisch farbloses und geruchloses Öl. Seine endgültige Verflüssigungstemperatur beträgt -15°C. Refraktionsindex bei 30°C = 1,45152.

Beispiel 5

Herstellung des Produkts der Formel I mit X = Sauerstoff, Y = CO<sub>2</sub>-, R = 2-Äthylhexylrest und R' = Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure.

Zu 44,5 g Neotridecansäure (0,2 Mol) gibt man 0,33 g Natrium-

methyolat (0,006 Mol) und erhitzt dann unter einer Stickstoffatmosphäre auf 130°C. Anschließend gibt man tropfenweise 39 g (0,2 Mol) Glycidyl-2-äthylhexyläther im Verlauf von 25 Minuten zu. Nach 9-stündigem Erhitzen auf 130°C beträgt der durch den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad 95 %. Anschließend gibt man zur Reaktionsmasse 100 cm<sup>3</sup> von 80 bis 90°C und anschließend 1,9 g Natriummethyolat in Methanollösung (5,9 mÄq/g), um die verbleibende Säure zu neutralisieren. Man dekantiert die wäßrige Phase und wäscht von neuem zweimal mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Reaktionsmasse wird durch Erhitzen unter vermindertem Druck getrocknet und das erhaltene Produkt wird durch Molekulardestillation (135°C unter 10<sup>-3</sup> mm Hg) gereinigt.

Man erhält auf diese Weise ein praktisch farbloses und geruchloses Öl.

Seine endgültige Verflüssigungstemperatur liegt unterhalb -10°C.

Refraktionsindex bei 30°C = 1,44962;

Viskosität bei 30°C = 0,52 Poise.

#### B e i s p i e l    6

Herstellung des Produkts der Formel I mit  $X = Y = -CO_2-$ ,  
R = Kohlenwasserstoffrest der Isopalmitinsäure und R' =  
Kohlenwasserstoffrest der 2-Äthylbuttersäure.

Zu 35 g (0,3 Mol) 2-Äthylbuttersäure gibt man 0,6 g Triäthylamin (0,006 Mol). Man erhitzt unter Stickstoffatmosphäre auf 135°C und gibt dann tropfenweise 103 g (0,3 Mol) Glycidylisopalmitat zu.

Nach 3 Stunden und 15 Minuten Erhitzen auf  $135^{\circ}\text{C}$  beträgt der durch den Epoxydindex und den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad annähernd 99 %.

Man gibt zur Reaktionsmasse unter Rühren 125 ml Wasser von  $80^{\circ}\text{C}$ , das 0,3 ml Chlorwasserstoffsäure ( $d = 1,19$ ) enthält. Nach dem Dekantieren trennt man die wäßrige Phase ab und wäscht noch zweimal mit 125 ml Wasser von  $70^{\circ}\text{C}$ .

Man trocknet unter vermindertem Druck und entfernt dann die flüchtigen Bestandteile durch Molekulardestillation bei  $110^{\circ}\text{C}$ .

Das erhaltene Produkt wird gemäß derselben Arbeitsweise destilliert, und zwar bei  $140^{\circ}\text{C}$  unter einem Druck von  $10^{-3}$  mm Hg.

Man erhält ein praktisch farbloses Öl.

Die endgültige Verflüssigungstemperatur liegt unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Refraktionsindex bei  $30^{\circ}\text{C} = 1,44826$ ;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C} = 0,41$  Poise.

Das als Ausgangsprodukt verwendete Glycidylisopalmitat wird auf die nachfolgende Weise hergestellt:

Zu 512 g (2 Mol) Isopalmitinsäure gibt man unter Rühren 193 g Natriumhydroxyd in Lösung zu 10,3 mÄq/g, oder 2 Mol. Man entfernt den Hauptteil Wasser durch Erhitzen unter vermindertem Druck und gibt dann zur Menge bei  $90^{\circ}\text{C}$  2,940 kg Epichlorhydrin (32 Mol), während man weiterhin das restliche Wasser entfernt. Anschließend hält man 30 Minuten beim Rückfluß des Epichlorhydrins und entfernt dieses dann durch Destillieren.

Die Reaktionsmasse wird mit 750 ml Wasser und anschließend zweimal mit 400 ml Wasser gewaschen.

Man trocknet durch Erhitzen unter vermindertem Druck.

Man reinigt das Produkt durch Destillation. Siedepunkt: 137 bis 140°C, 0,1 mm Hg.

### B e i s p i e l    7

Herstellung des Produkts der Formel I mit X = Sauerstoff, Y = -CO<sub>2</sub>-, R = 2-Äthylhexylrest und R' = Kohlenwasserstoffrest der 2-Äthylhexansäure.

Zu 66 g (0,45 Mol) 2-Äthylhexansäure gibt man 0,91 g (0,009 Mol) Triäthylamin. Man erhitzt unter einer Stickstoffatmosphäre auf 135°C. Anschließend gibt man tropfenweise 84 g (0,45 Mol) Glycidyl-2-äthylhexyläther zu.

Nach 3 Stunden Erhitzen auf 135°C beträgt der durch den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad 93 %.

Man gibt unter Rühren zur Reaktionsmischung 150 ml Wasser von 80°C, das 2,4 g 48 %ige Natronlauge enthält, um die verbleibende Säure zu neutralisieren. Nach dem Dekantieren trennt man die wäßrige Phase ab und wäscht dann von neuem mit 150 ml Wasser, das 0,5 ml Chlorwasserstoffsäure (d = 1,19) enthält und anschließend mit 150 ml Wasser von 80°C. Danach trocknet man durch Erhitzen unter vermindertem Druck und reinigt das erhaltene Produkt durch Molekulardestillation bei 87°C/10<sup>-3</sup> mm Hg.

Man erhält ein farbloses Öl, dessen endgültiger Verflüssi-

gungspunkt unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$  liegt.

Refraktionsindex bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 1,44217;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 0,17 Poise.

### B e i s p i e l 8

Herstellung des Produkts der Formel I mit X = Sauerstoffatom, Y =  $-\text{CO}_2-$ , R = Kohlenwasserstoffrest des Isostearylalkohols und R' = Kohlenwasserstoffrest der 2,2-Dimethylvaleriansäure.

Zu 26 g (0,2 Mol) 2,2-Dimethylvaleriansäure gibt man 0,4 g (0,004 Mol) Triäthylamin. Man erhitzt unter einer Stickstoffatmosphäre auf  $135^{\circ}\text{C}$  und gibt tropfenweise 68,4 g (0,2 Mol) Glycidylisostearyläther im Verlauf von 20 Minuten zu.

Nach 2 Stunden und 45 Minuten Erhitzen auf  $130^{\circ}\text{C}$  beträgt der durch den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad 98 %.

Zur Reaktionsmasse gibt man unter Rühren 100 ml Wasser von  $80^{\circ}\text{C}$ , das 0,4 g 48 %ige Natronlauge enthält. Nach dem Dekantieren trennt man die wäßrige Phase ab und wäscht von neuem mit 100 ml Wasser, das 0,3 ml konzentrierte HCl enthält, anschließend noch zweimal mit 100 ml Wasser.

Man trocknet durch Erhitzen unter vermindertem Druck und entfernt dann die flüchtigen Produkte durch Molekulardestillation bei  $120^{\circ}\text{C}$ .

Anschließend destilliert man das erhaltene Produkt bei  $145^{\circ}\text{C}$  unter  $10^{-3}$  mm Hg.

Man erhält auf diese Weise ein farbloses Öl, dessen endgültige



Verflüssigungstemperatur  $-15^{\circ}\text{C}$  beträgt.

Refraktionsindex bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 1,45065;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C}$  = 0,42 Poise.

### B e i s p i e l    9

Herstellung des Produkts der Formel I mit X = Sauerstoffatom, Y =  $-\text{CO}_2-$ , R = 2-Octyldodecylrest und R' = Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure.

Zu 448 g 2-Octyldodecanol (1,5 Mol) gibt man 1,65 ml des Komplexes  $\text{BF}_3$ -Essigsäure. Anschließend gibt man tropfenweise 208,5 g (2,25 Mol) Epichlorhydrin zu, während man die Temperatur bei  $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  hält. Am Ende der Zugabe erhitzt man eine halbe Stunde auf  $100^{\circ}\text{C}$ .

Zur so erhaltenen Reaktionsmasse gibt man tropfenweise bei  $22^{\circ}\text{C}$  im Verlauf von 15 Minuten 225 g einer 40 %igen Natriumhydroxydlösung und 480 g tert.-Butanol zu. Man erhitzt 45 Minuten auf  $78^{\circ}\text{C}$ , während man heftig rührt und gibt dann 150 ml Wasser zu. Anschließend dekantiert man und trennt die wäßrige Phase ab. Man wäscht noch zweimal mit 150 und anschließend mit 100 ml Wasser.

Das tert.-Butanol wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Man reinigt das so erhaltene Produkt durch Destillation bei  $167$  bis  $177^{\circ}\text{C}$  unter 0,1 mm Hg. Man erhält den Glycidyl-2-octyldodecyläther.

Zu 32 g (0,1 Mol) Isostearinsäure gibt man 0,3 ml Triäthylamin (0,002 Mol). Man erhitzt unter einer Stickstoffatmosphäre auf  $130^{\circ}\text{C}$  und gibt dann tropfenweise 40 g (0,1 Mol) Glycidyl-

2-octyldodecyläther zu, den man gemäß der obigen Arbeitsweise erhalten hat. Nach 3 Stunden 15 Minuten Erhitzen auf  $130^{\circ}\text{C}$  beträgt der durch den Säureindex bestimmte Reaktionsgrad 93 %.

Anschließend gibt man zur Reaktionsmasse unter Rühren 75 ml Wasser von  $90^{\circ}\text{C}$ , das 5 g Natriumhydroxyd zu 1,2 mÄq/g enthält, um die verbliebene Säure zu neutralisieren. Nach dem Dekantieren trennt man die wäßrige Phase ab und wäscht von neuem mit 75 ml Wasser von  $90^{\circ}\text{C}$ , das 1 ml konzentrierte Wasserstoffsäure enthält und anschließend mit 75 ml Wasser von  $90^{\circ}\text{C}$ .

Die Reaktionsmasse wird durch Erhitzen unter vermindertem Druck getrocknet und die flüchtigen Produkte werden durch Molekulardestillation bei  $120^{\circ}\text{C}$  unter  $10^{-3}$  mm Hg entfernt.

Das erhaltene Produkt wird anschließend nach derselben Arbeitsweise bei  $230^{\circ}\text{C}$  destilliert.

Man erhält auf diese Weise ein gelbes Öl.

Refraktionsindex:  $n_D^{30} = 1,45713$ ;

Viskosität bei  $30^{\circ}\text{C} = 0,64$  Poise.

Die endgültige Verflüssigungstemperatur liegt unterhalb  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Formulierungsbeispiele

In den nachfolgenden Formulierungsbeispielen sind die angegebenen Mengen Gewichtsmengen, ausgedrückt in Gramm.

A) Tagescreme für trockene Haut:

Man stellt eine Creme der nachfolgenden Formulierung her:

Produkt des Beispiels 5 .....	24,0
polyoxyäthylenierter Cetyläther (mit 10 Mol Äthylenoxyd) .....	0,8
selbst-emulgierbares Glycerin-monostearat .....	2,8
Cetylalkohol .....	1,5
Purcellinöl .....	6,0
Stearinsäure .....	0,2
Carbopol 940 .....	0,4
Triäthanolamin .....	0,5
Methylparahydroxybenzoat (Konservierungsmittel) ....	0,3
steriles, entmineralisiertes Wasser .....	63,5
	<hr/> 100,0

Das Purcellinöl ist eine Mischung aus Fettsäureestern mit verzweigter Kette, das von der Fa. DRAGOCO in den Handel gebracht wird.

Das Carbopol 940 ist ein Carboxyvinylpolymeres, das von der Fa. GOODRICH CHEMICAL in den Handel gebracht wird.

Im vorstehenden Mittel kann man das Produkt des Beispiels 5 durch das in Beispiel 4 beschriebene Produkt ersetzen.

Die obige Creme, sowie die in den nachfolgenden Beispielen be-

schriebenen Cremes werden gemäß üblichen Methoden hergestellt, beispielsweise gemäß der nachfolgenden Arbeitsweise: Man erhitzt die wäßrige Phase (die gegebenenfalls das Carbopol, das Triäthanolamin, etc. enthält) auf ungefähr 80°C. Man erhitzt die Fettphase (Öle, Emulgiermittel) auf dieselbe Temperatur. Man hält die Emulsion bei dieser Temperatur und kühlt dann unter Rühren auf Umgebungstemperatur ab.

#### B) Lippenfettrouge

Man stellt ein Lippenrouge her, das der nachfolgenden Formulierung entspricht:

Ozokerit (fossiles Mineralwachs) .....	13
Rizinusöl .....	35
hydriertes Lanolin .....	5
hydriertes Palmöl .....	5
Oleinalkohol .....	5
Produkt gemäß Beispiel 1 .....	21,75
Isopropyllanolat .....	10
flüssiges Lanolin .....	5
B.H.T (2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol) .....	0,1
Methylparahydroxybenzoat .....	0,15
	<hr/>
	100

Weiterhin:

Farbstoffe	)	gemäß den gewünschten Tönungen
Titanoxyd	)	
Perlmutterisierungsmittel	)	
	)	

C) Teintgrundcreme

Man stellt eine Teintgrundcreme gemäß der nachfolgenden Formulierung her:

Polyäthylenglykolstearat .....	0,9
Glycerinstearat .....	5
Vaselineöl .....	8
Produkt gemäß Beispiel 4 .....	13
Isopropylalanolat .....	6
Cetylalkohol .....	2,2
Methylparahydroxybenzoat .....	0,3
entmineralisiertes Wasser, soviel wie erforderlich für	100
	<hr/>
	100

Weiterhin:

Titanoxyd	)	
Eisenoxyde und	)	gemäß den gewünschten Tönungen.
Kaolin	)	

D) Teintgrundcreme

Man stellt eine Teintgrundcreme der nachfolgenden Formulierung her:

Bienenwachs .....	9
Cetylalkohol .....	1
Diäthanolamincetylphosphat .....	0,5
Vaselineöl .....	10
Produkt gemäß Beispiel 2 .....	18
Borax .....	0,8
Methylparahydroxybenzoat .....	0,3
entmineralisiertes Wasser, soviel wie erforderlich für	100
	<hr/>
	100

Weiterhin:

Titanoxyd	)	
Kaolin und	)	gemäß den gewünschten Färbungen.
Eisenoxyde	)	

E) Lidschminke in Stiftform

Man stellt einen Lidschminkstift der nachfolgenden Formulierung her:

Ozokerit	.....	35
Vaseline	.....	6
Lanolin	.....	12
Produkt gemäß Beispiel 5	.....	46,95
B.H.T.	.....	0,05
		<u>100</u>

F) Wangenfettschminke

Man stellt eine Wangenschminke der nachfolgenden Formulierung her:

Isopropylstearat	.....	29
Produkt gemäß Beispiel 4	.....	34
Glycerinmonostearat	.....	30
Kaolin	.....	2
Titandioxyd	.....	3,5
Eisenoxyd	.....	1,5
		<u>100</u>

G) Behandlungscreme

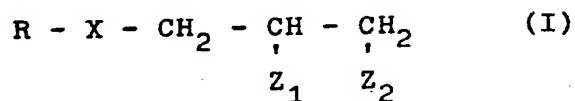
Man stellt eine Creme her, die der nachfolgenden Formulierung entspricht:

Polyoxyäthylenstearyläther (mit 10 Mol Äthylenoxyd)	4,0
Cetylalkohol .....	1,0
Stearylalkohol .....	1,0
Produkt gemäß Beispiel 7 .....	3,0
Vaseline .....	10,0
Bienenwachs .....	3,0
Lanolin .....	3,0
Isopropylpalmitat .....	5,0
Methylparahydroxybenzoat .....	0,3
steriles, entmineralisiertes Wasser, soviel wie erforderlich .....	
	<hr/> 100

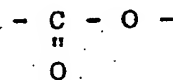
Im vorstehenden Mittel kann man das Produkt gemäß Beispiel 7 durch das Produkt gemäß Beispiel 8 ersetzen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Kosmetisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein öliges Bindemittel oder Excipient enthält, das mindestens aus einem disubstituierten Glycerinderivat der Formel I besteht:



worin einer der Substituenten  $\text{Z}_1$  oder  $\text{Z}_2$  für eine Gruppe  $-\text{YR}'$  steht und der andere Substituent eine Hydroxygruppe darstellt, wobei R und R' gesättigte und verzweigte Kohlenwasserstoffreste darstellen, die sich von Alkoholen R-OH oder R'-OH oder von Säuren R-CO<sub>2</sub>H oder R'-CO<sub>2</sub>H ableiten, wobei die Alkohole oder Säuren 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und worin X und Y, die gleich oder verschieden sind, entweder ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe



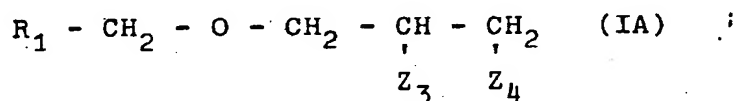
die mit der Gruppe R oder R' durch die freie Bindung des Kohlenstoffs der Carbonyloxygruppe verbunden ist, darstellen.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die



Summe der Kohlenstoffatome der Reste R und R' größer oder gleich 15 ist.

3. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R und R' den Kohlenwasserstoffrest eines Alkohols R-OH oder R'-OH darstellt, der ausgewählt ist unter 2-Äthylbutanol, 2-Äthylhexanol, 2-Hexyldecanol, 2-Octyldecanol, Octyloctanol, Isostearylalkohol und 2-Octyldodecanol.
4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R und R' den Kohlenwasserstoffrest einer Säure R-CO<sub>2</sub>H oder R'-CO<sub>2</sub>H darstellt, die ausgewählt sind unter 2-Äthylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, 2-Äthylhexansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, Neotridecansäure, Isopalmitinsäure und Isostearinsäure.
5. Kosmetisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein öliges Bindemittel enthält, das aus mindestens einem disubstituierten Glycerinderivat der Formel IA gebildet ist:



worin einer der Substituenten Z<sub>3</sub> oder Z<sub>4</sub> für eine Gruppe -O-CH<sub>2</sub>-R'<sub>1</sub> steht und der andere eine Hydroxygruppe darstellt, wobei R<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>- dieselbe Definition wie R im Anspruch 1 besitzt und worin R'<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>- dieselbe Definition wie R' im Anspruch 1 besitzt.

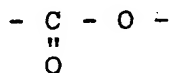
6. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet

zeichnet, daß es ein öliges Bindemittel enthält, das aus mindestens einem disubstituierten Glycerinderivat gebildet ist, das ausgewählt ist unter den Derivaten der Formel I, worin:

X und Y für ein Sauerstoffatom stehen, R den Rest 2-Äthylhexyl darstellt und R' für den Kohlenwasserstoffrest des Isostearylalkohols steht;

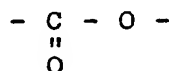
X und Y für ein Sauerstoffatom stehen, R den 2-Äthylhexylrest darstellt und R' den 2-Hexyldecylrest bedeutet;

X und Y eine Gruppe



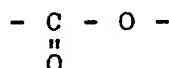
darstellen, R den Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure bedeutet und R' für den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure steht;

X ein Sauerstoffatom bedeutet, Y für eine Gruppe



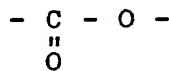
steht, R den 2-Äthylhexylrest bedeutet und R' für den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure steht; und

X für ein Sauerstoffatom steht, Y eine Gruppe



bedeutet, R für den 2-Äthylhexylrest steht und R' den Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure bedeutet;

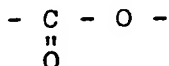
X und Y eine Gruppe



darstellen, R den Kohlenwasserstoffrest der Isopalmitinsäure bedeutet und R' für den Kohlenwasserstoffrest der

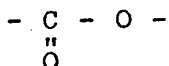
2-Äthylbuttersäure steht;

X für ein Sauerstoffatom steht, Y eine Gruppe



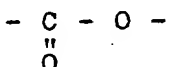
darstellt, R den 2-Äthylhexylrest bedeutet und R' den Kohlenwasserstoffrest der 2-Äthylhexansäure darstellt;

X für ein Sauerstoffatom steht, Y eine Gruppe



darstellt, R für den Kohlenwasserstoffrest der Iso-stearinsäure steht und R' den Kohlenwasserstoffrest der 2,2-Dimethylvaleriansäure bedeutet;

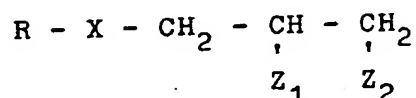
X für ein Sauerstoffatom steht, Y die Gruppe



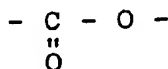
darstellt, R für den 2-Octyldodecylrest steht und R' den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure bedeutet.

7. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein öliges Bindemittel enthält, das aus mindestens einem disubstituierten Glycerinderivat in einer Konzentration zwischen 0,15 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt.
8. Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des disubstituierten Glycerinderivats zwischen 0,2 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, beträgt.
9. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Lippenrouge, ein Deodorant, eine Lidschminke, eine Creme, einen fluiden Teintgrund, eine Abschminkmilch, eine Sonnenschutzmilch oder ein Badeöl darstellt.

10. Disubstituierte Glycerinderivate der allgemeinen Formel I:



worin einer der Substituenten  $\text{Z}_1$  oder  $\text{Z}_2$  für eine Gruppe  $-\text{YR}'$  steht und der andere Substituent für eine Hydroxygruppe steht, wobei R und R' gesättigte und verzweigte Kohlenwasserstoffreste darstellen, die sich von Alkoholen R-OH oder R'-OH oder von Säuren R-CO<sub>2</sub>H oder R'-CO<sub>2</sub>H ableiten, wobei die Alkohole oder Säuren 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und worin X und Y, die gleich oder verschieden sind, entweder ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe

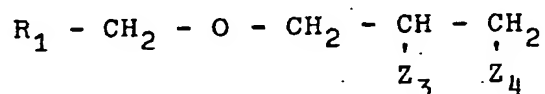


die mit der Gruppe R oder R' durch die freie Bindung des Kohlenstoffatoms der Carbonyloxygruppe verbunden ist, darstellen.

11. Disubstituierte Glycerinderivate gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R und R' größer oder gleich 15 ist.
12. Disubstituierte Glycerinderivate gemäß einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten R und R' den Kohlenwasserstoffrest eines Alkohols R-OH oder R'-OH darstellt, der ausgewählt ist unter 2-Äthylbutanol, 2-Äthylhexanol, 2-Hexyldecanol, 2-Octyldecanol, Octyloctanol, Isostearylalkohol und 2-Octyldodecanol.
13. Disubstituierte Glycerinderivate gemäß einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens

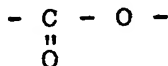
einer der Reste R und R' den Kohlenwasserstoffrest einer Säure  $R\text{-CO}_2\text{H}$  oder  $R'\text{-CO}_2\text{H}$  darstellt, die ausgewählt ist unter 2-Äthylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, 2-Äthylhexansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, Neotridecansäure, Isopalmitinsäure und Isostearinsäure.

14. Disubstituierte Glycerinderivate der Formel IA:



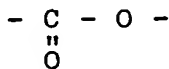
worin einer der Substituenten  $Z_3$  oder  $Z_4$  für eine Gruppe  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'_1$  steht und der andere Substituent eine Hydroxygruppe darstellt, wobei  $R_1-\text{CH}_2-$  dieselbe Definition wie R in Anspruch 1 besitzt und  $\text{R}'_1-\text{CH}_2-$  dieselbe Definition wie R' in Anspruch 1 besitzt.

15. Neue disubstituierte Glycerinderivate gemäß einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind unter den Derivaten der Formel I, worin:
- X und Y ein Sauerstoffatom darstellen, R für den 2-Äthylhexylrest steht und R' den Kohlenwasserstoffrest des Iso-stearylalkohols bedeutet;
- X und Y ein Sauerstoffatom darstellen, R den 2-Äthylhexylrest bedeutet und R' den 2-Hexyldecylrest darstellt;
- X und Y eine Gruppe



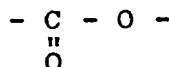
darstellen, R den Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure bedeutet und R' den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure darstellt;

X ein Sauerstoffatom darstellt, Y für eine Gruppe



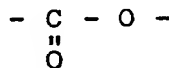
steht, R den 2-Äthylhexylrest bedeutet und R' den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure bedeutet; und

X ein Sauerstoffatom darstellt, Y eine Gruppe



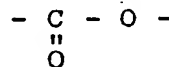
bedeutet, R den 2-Äthylhexylrest darstellt und R' den Kohlenwasserstoffrest der Neotridecansäure bedeutet;

X und Y eine Gruppe



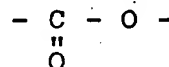
bedeuten, R den Kohlenwasserstoffrest der Isopalmitinsäure bedeutet und R' für den Kohlenwasserstoffrest der 2-Äthylbuttersäure steht;

X ein Sauerstoffatom bedeutet, Y für eine Gruppe



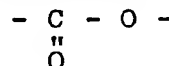
steht, R den 2-Äthylhexylrest bedeutet und R' den Kohlenwasserstoffrest der 2-Äthylhexansäure darstellt;

X ein Sauerstoffatom bedeutet, Y die Gruppe



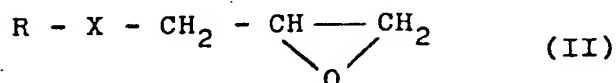
darstellt, R den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure bedeutet und R' für den Kohlenwasserstoffrest der 2,2-Dimethylvaleriansäure steht;

X ein Sauerstoffatom bedeutet, Y für die Gruppe



steht, R den 2-Octyldodecylrest darstellt und R' den Kohlenwasserstoffrest der Isostearinsäure bedeutet.

16. Verwendung der disubstituierten Glycerinderivate gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man kosmetische Mittel herstellt, die diese Derivate als öliges Bindemittel enthalten.
17. Verfahren zur Herstellung der disubstituierten Glycerinderivate gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Alkohol oder eine Mischung von Alkoholen  $R'-OH$  oder eine Säure oder eine Mischung von Säuren  $R'-CO_2H$  mit einem Glycidylderivat der Formel II



zur Umsetzung bringt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**